

**THE STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF
THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA**

CCPIT Patent and Trademark Law Office
8th Floor, 2 Fuchengmenwai Street,
Beijing 100037, China

Zhong, Yu
Examiner

Seal of the
Examination
Department

Application No.:	01117863.9	Examination Dept.	9	Date of Notification: Date: <u>30</u> Month: <u>1</u> Year: <u>2004</u>
Attorney:				
Applicant:	MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.			
Title of the Invention:	NICKEL POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NICKEL METAL HYDRIDE STORAGE BATTERY			

Notification of the First Office Action

1. ☒ The applicant requested examination as to substance on Apr. 24, 2002 and examination has been carried out on the above-identified patent application for invention under Article 35(1) of the Patent Law of the People's Republic of China(hereinafter referred to as "the Patent Law").
☐ The Chinese Patent Office has decided to examine the application on its own initiative under Article 35(2) of the Patent Law.
2. ☒ The applicant claimed priority/priorities based on the application(s):
filed in JP on Mar. 28, 2000, filed in _____ on _____,
filed in _____ on _____, filed in _____ on _____,
filed in _____ on _____, filed in _____ on _____,
☒ The applicant has provided the priority documents certified by the Patent Office where the priority application(s) was/were filed.
☐ The applicant has not provided the priority documents certified by the Patent Office where the priority application(s) was/were filed and therefore the priority claim(s) is/are deemed not to have been made under Article 30 of the Patent Law.
☐ The application is a PCT continuation.
3. ☐ The applicant submitted amendments to the application on _____ and on _____, wherein the amended _____ submitted on _____ and the amended _____ submitted on _____ are not acceptable, because said amendments do not comply with ☐Article 33 of the Patent Law.
☐Rule 51 of the Implementing Regulations of the Patent Law.
The specific reasons why the amendments are not allowable are set forth in the text portion of this Notification.
4. ☒ Examination as to substance was directed to the initial application documents as filed.
☐ Examination as to substance was directed to the documents as specified below:
claims _____, pages _____ of the description and drawings _____ filed on the date of filing,
claims _____, pages _____ of the description and drawings _____ submitted on _____,
claims _____, pages _____ of the description and drawings _____ submitted on _____,
and the abstract submitted on _____.
5. ☐ This Notification is issued without search reports.
☒ This Notification is issued with consideration of the search results.
☒ Below is/are the reference document(s) cited in this Office Action(the reference number(s) will be used throughout the examination procedure):

No.	Number(s) or Title(s) of Reference(s)	Date of Publication (or the filing date of conflicting application)
1	JP 特开平 10-021905A	Date: <u>23</u> Month: <u>1</u> Year: <u>1998</u>
2		Date: __ Month: __ Year: __
3		Date: __ Month: __ Year: __
4		Date: __ Month: __ Year: __
5		Date: __ Month: __ Year: __

6. Conclusions of the Action:

- ☒ On the Specification:
- ☐ The subject matter contained in the application is not patentable under Article 5 of the Patent Law.
- ☐ The description does not comply with Article 26 paragraph 3 of the Patent Law.
- ☒ The draft of the description does not comply with Rule 18 of the Implementing Regulations.
- ☒ On the Claims:
- ☐ Claim(s) _____ is/are not patentable under Article 25 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) _____ does/do not comply with the definition of inventions prescribed by Rule 2 paragraph 1 of the Implementing Regulations.
- ☒ Claim(s) 1-3,8 does/do not possess the novelty as required by Article 22 paragraph 2 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) _____ does/do not possess the inventiveness as required by Article 22 paragraph 3 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) _____ does/do not possess the practical applicability as required by Article 22 paragraph 4 of the Patent Law.
- ☒ Claim(s) 1 does/do not comply with Article 26 paragraph 4 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) _____ does/do not comply with Article 31 paragraph 1 of the Patent Law.
- ☒ Claim(s) 6-8 does/do not comply with the provisions of Rules 20-23 of the Implementing Regulations.
- ☐ Claim(s) _____ does/do not comply with Article 9 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) _____ does/do not comply with the provisions of Rule 12 paragraph 1 of the Implementing Regulations.

7. In view of the conclusions set forth above, the Examiner is of the opinion that:

- ☐ The applicant should make amendments as directed in the text portion of the Notification.
- ☒ The applicant should expound in the response reasons why the application is patentable and make amendments to the application where there are deficiencies as pointed out in the text portion of the Notification, otherwise, the application will not be allowed.
- ☐ The application contains no allowable invention, and therefore, if the applicant fails to submit sufficient reasons to prove that the application does have merits, it will be rejected.
- ☐

8. The followings should be taken into consideration by the applicant in making the response:

- (1) Under Article 37 of the Patent Law, the applicant should respond to the office action within 4 months counting from the date of receipt of the Notification. If, without any justified reason, the time limit is not met, the application shall be deemed to have been withdrawn.
- (2) Any amendments to the application should be in conformity with the provisions of Article 33 of the Patent Law. Substitution pages should be in duplicate and the format of the substitution should be in conformity with the relevant provision contained in "The Examination Guidelines".
- (3) The response to the Notification and/or revision of the application should be mailed to or handed over to the "Reception Division" of the Patent Office, and documents not mailed or handed over to the Reception Divisions have no legal effect.
- (4) Without an appointment, the applicant and/or his agent shall not interview with the Examiner in the Patent Office.

9. This Notification contains a text portion of 3 pages and the following attachments:

- ☐ __ cited reference(s), totaling __ pages. ☐

Text Portion of the Notification of the First Office Action

As described in the specification, the present invention relates to nickel positive electrode active material and nickel metal hydride storage battery. After examination, the examiner's comments are as follows.

1. Claim 1 seeks to protect a nickel positive electrode active material. The cited reference 1 (D1, JP 特开平 10-021905A) discloses a non-sintered type nickel electrode for alkaline storage battery, and specifically discloses the following technical features (see D1, claim 1, and paragraph 0009-0015): the positive electrode active material of alkaline storage battery, such as nickel metal hydride storage battery or cadmium nickel storage battery, comprises nickel hydroxide particles, cobalt compound containing sodium, and metal yttrium or yttrium compound. Clearly, the technical solution of claim 1 is disclosed in D1. Moreover, said claim and D1 belong to same technical field, and solve same technical problem. Hence, claim 1 does not possess the novelty as required by Article 22(2) of the Patent Law.
2. The additional technical feature of claim 2 is that the rare earth compound is at least one selected from the group consisting of yttrium compound, lutetium compound and ytterbium compound. But the use of yttrium compound has been disclosed in D1. Hence, when the cited claim does not possess novelty, claim 2 does not possess the novelty as required by Article 22(2) of the Patent Law, either.
3. The additional technical feature of claim 3 is that a total amount of the rare earth compound is in the range of 0.1 to 4.0 wt% based on the nickel hydroxide particles. D1 (see paragraph 0019) discloses that the amount of yttrium compound is 3 wt.%. Clearly, the additional technical feature of claim 3 has been disclosed in D1. Hence, when the cited claim does not possess novelty, claim 3 does not possess the novelty as required by

Article 22(2) of the Patent Law, either.

4. Claim 8 seeks to protect a nickel metal hydride storage battery. D1 also discloses a nickel metal hydride storage battery comprising a negative electrode composed of a hydrogen-absorbing alloy, a separator, and a nickel hydroxide positive electrode containing yttrium compound. Clearly, the technical solution of claim 8 is disclosed in D1. Moreover, said claim and D1 belong to same technical field, and solve same technical problem. Hence, claim 8 does not possess the novelty as required by Article 22(2) of the Patent Law.
5. Claim 1 does not comply with Article 26(4) of the Patent Law for lack of support from the specification. The generic concept "rare earth compound" in said claim covers a relatively broader protection scope, which finds no basis in the specification. The applicant is invited to specifically define said generic concept.
6. Claims 6 and 7, by additional technical features, further define the features "aqueous alkaline solution" and "oxidizing agent" of the cited claim 1. However, since the content "by treating...with an aqueous alkaline solution and an oxidizing agent" in claim 1 belongs to process feature, which cannot serve to restrict a product claim, the further definitions of claims 6 and 7 to the process feature take no limiting effect on the product of claim 1, which render said claims unclear. Hence, claims 6 and 7 do not comply with Rule 20(1) of the Implementing Regulations of the Patent Law.

Rejections 7 and 8 are omitted because they are only formality problems and may be dealt with at our end without your further instructions.

Due to the above reasons, the present application cannot be allowed based on the present text. The applicant should file the newly amended claims and/or specification according to the above comments within the time limit specified in the notification. The amendments should comply with Article 33 of the Patent Law, i.e., should not go beyond the scope of the disclosures contained in the

initial specification and claims. If the applicant fails to overcome the above defects or expound sufficient reasons to prove that they are acceptable within the time limit specified in the Notification, the present application will be rejected.

中华人民共和国国家知识产权局

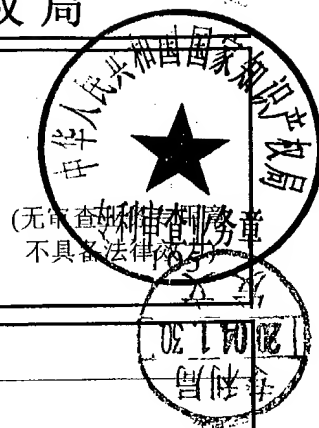
邮政编码: 100037

北京市阜成门外大街2号8层

中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

龙传红

Colo601



申请号: 01117863.9

部门及通知书类型: 9--C

发文日期:

申请人:

松下电器产业株式会社

发明名称:

镍正极活性物质和镍氢蓄电池

第一次审查意见通知书

1. ☒ 依申请人提出的实审请求, 根据专利法第35条第1款的规定, 审查员对上述发明专利申请进行实质审查。

☐ 根据专利法第35条第2款的规定, 国家知识产权局决定自行对上述发明专利申请进行审查。

2. ☒ 申请人要求以在:

JP 专利局的申请日 2000年3月28日 为优先权日,
 专利局的申请日 为优先权日,
 专利局的申请日 为优先权日,
 专利局的申请日 为优先权日,
 专利局的申请日 为优先权日,

☒ 申请人已经提交了经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本。

☐ 申请人尚未提交经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本, 根据专利法第30条的规定视为未提出优先权要求。

3. ☐ 申请人于____年__月__日和____年__月__日提交了修改文件。

☐ 经审查, 其中: ____年__月__日提交的____不能被接受; ____年__月__日提交的____不能被接受;

因为上述修改: ☐ 不符合专利法第33条的规定。 ☐ 不符合实施细则第51条的规定。

修改不能被接受的具体理由见通知书正文部分。

4. ☒ 审查是针对原始申请文件进行的。

☐ 审查是针对下述申请文件进行的:

说明书 申请日提交的原始申请文件的第____页;
 ____年__月__日提交的第____页; ____年__月__日提交的第____页;
 ____年__月__日提交的第____页; ____年__月__日提交的第____页;
 权利要求 申请日提交的原始申请文件的第____项;
 ____年__月__日提交的第____项; ____年__月__日提交的第____项;
 ____年__月__日提交的第____项; ____年__月__日提交的第____项;
 附图 申请日提交的原始申请文件的第____页;
 ____年__月__日提交的第____页; ____年__月__日提交的第____页;
 ____年__月__日提交的第____页; ____年__月__日提交的第____页;
 说明书摘要 ☐ 申请日提交的; ☐ ____年__月__日提交的;
 摘要附图 ☐ 申请日提交的; ☐ ____年__月__日提交的。

5. ☐ 本通知书是在未进行检索的情况下作出的。

21301
2002.1



回函请寄: 100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 国家知识产权局专利局受理处收

(注: 凡寄给审查员个人的信函不具有法律效力)



中华人民共和国国家知识产权局

- ☒ 本通知书是在进行了检索的情况下作出的。
☒ 本通知书引用下述对比文献(其编号在今后的审查过程中继续沿用):

编号	文件号或名称	公开日期 (或抵触申请的申请日)
1	JP 特开平 10-021905A	1998 年 1 月 23 日
2		
3		
4		

6. 审查的结论性意见:

- ☒ 关于说明书:
- ☐ 申请的内容属于专利法第 5 条规定的不授予专利权的范围。
 - ☐ 说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。
 - ☒ 说明书的撰写不符合实施细则第 18 条的规定。
- ☒ 关于权利要求书:
- ☒ 权利要求 1-3、8 不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。
 - ☐ 权利要求_____不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。
 - ☐ 权利要求_____不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。
 - ☐ 权利要求_____属于专利法第 25 条规定的不授予专利权的范围。
 - ☒ 权利要求 1 不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。
 - ☐ 权利要求_____不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。
 - ☐ 权利要求_____不符合实施细则第 2 条第 1 款关于发明的定义。
 - ☐ 权利要求_____不符合实施细则第 13 条第 1 款的规定。
 - ☒ 权利要求 6-8 不符合实施细则第 20 条至第 23 条的规定。
 - ☐

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

7. 基于上述结论性意见, 审查员认为:

- ☐ 申请人应按照通知书正文部分提出的要求, 对申请文件进行修改。
- ☒ 申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由, 并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改, 否则将不能授予专利权。
- ☐ 专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容, 如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分, 其申请将被驳回。
- ☐

8. 申请人应注意下述事项:

- (1) 根据专利法第 37 条的规定, 申请人应在收到本通知书之日起的 肆 个月内陈述意见, 如果申请人无正当理由逾期不答复, 其申请将被视为撤回。
- (2) 申请人对其申请的修改应符合专利法第 33 条的规定, 修改文本应一式两份, 其格式应符合审查指南的有关规定。
- (3) 申请人的意见陈述书和/或修改文本应邮寄或递交给国家知识产权局专利局受理处, 凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。
- (4) 未经预约, 申请人和/或代理人不得前来国家知识产权局专利局与审查员举行会晤。

9. 本通知书正文部分共有 2 页, 并附有下列附件:

- ☐ 引用的对比文件的复印件共 _____ 份 _____ 页。
- ☐

21301
2002.8



回函请寄: 100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 国家知识产权局专利局受理处收
(注: 凡寄给审查员个人的信函不具有法律效力)

第一次审查意见通知书正文

如说明书所述, 本申请涉及一种镍正极活性物质和镍氢蓄电池。经审查, 现提出如下审查意见。

1. 权利要求 1 请求保护一种镍正极活性物质, 对比文件 1 (JP 特开平 10-021905A) 公开了一种碱性蓄电池用非烧结式镍电极, 其中 (请求项 1, 段 0009-0015) 具体公开了如下技术特征: 碱性蓄电池如镍氢蓄电池或镉镍蓄电池的正极活性物质包括氢氧化镍颗粒和包含钠的钴化合物和金属钇或钇化合物。由此可知, 对比文件 1 公开了权利要求 1 的技术方案, 它们属于相同的技术领域, 所要解决的技术问题相同, 因此权利要求 1 不具有专利法第二十二条第二款规定的新颖性。

2. 权利要求 2 的附加技术特征是: 稀土化合物至少选自钇化合物、镧化合物和铈化合物中的一种。对比文件 1 公开了钇化合物, 因此当其引用的权利要求不具有新颖性, 权利要求 2 的技术方案也不具有专利法第二十二条第二款规定的新颖性。

3. 权利要求 3 的附加技术特征是: 按氢氧化镍颗粒计, 稀土化合物的总含量的范围是 0.1-4.0% 重量。对比文件 1 (段 0019) 公开了钇化合物的含量是 3% 重量, 由此可知, 对比文件 1 公开了权利要求 3 的附加技术特征, 因此当其引用的权利要求不具有新颖性, 权利要求 3 的技术方案也不具有专利法第二十二条第二款规定的新颖性。

4. 权利要求 8 请求保护一种镍氢蓄电池, 对比文件 1 公开了一种镍氢蓄电池, 其包括吸氢合金构成的负极、隔膜、包含钇化合物的氢氧化镍正极。由此可知, 对比文件 1 公开了权利要求 8 的技术方案, 它们属于相同的技术领域, 所要解决的技术问题相同, 因此

权利要求 8 不具有专利法第二十二条第二款规定的新颖性。

5. 权利要求 1 未以说明书为依据, 不符合专利法第二十六条第四款的规定。该权利要求使用的上位概念“稀土化合物”概括了一个较宽的保护范围, 得不到说明书的支持, 申请人应当对上述上位概念进行具体限定。

6. 权利要求 6 和 7 的附加技术特征对其引用的权利要求 1 中所述的“碱性水溶液”和“氧化剂”作出进一步限定, 由于权利要求 1 中所述的“通过使用碱性水溶液和氧化剂处理……”是方法特征, 不能够对产品权利要求进行限定, 因此权利要求 6 和 7 中对方法特征的进一步限定也不能对权利要求 1 请求保护的产品起到限定作用, 这种限定导致权利要求不清楚, 不符合专利法实施细则第二十条第一款的规定。

7. 权利要求 8 的技术方案中使用了“如权利要求……所述的……”这类引用语, 导致权利要求不清楚, 不符合专利法实施细则第二十条第一款的规定。

8. 说明书每一部分前面未写明标题, 不符合专利法实施细则第十八条第二款的规定。

基于上述理由, 本申请按照目前的文本是不能够被授权的。申请人应根据上述审查意见在指定的期限内提交新的权利要求书和/或说明书, 修改时应满足专利法第三十三条的规定, 不得超出原说明书和权利要求书记载的范围, 如果申请人不能在本通知书规定的答复期限内克服上述缺陷或表明其具有符合所述规定的充分理由, 本申请将被驳回。申请人应提供修改所涉及的原文复印件, 并将修改之处用彩笔标示清楚。

NON-SINTERED TYPE NICKEL ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

Patent number: JP10021905
Publication date: 1998-01-23
Inventor: SATOGUCHI KOUSUKE; NIIYAMA KATSUHIKO; TOKUDA
MITSUNORI; YANO MUTSUMI; NOGAMI MITSUZO;
YONEZU IKURO; NISHIO KOJI
Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD
Classification:
- international: H01M4/32; H01M4/52
- european:
Application number: JP19960192998 19960703
Priority number(s):

Abstract of JP10021905

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high utilization factor of an active material for a long duration by adding a specified compound to nickel hydroxide, which is an active material.

SOLUTION: In this electrode, a sodium-containing cobalt compound powder (B) as a conductive agent and a metal yttrium powder and/or its compound powder (C) are added to a nickel hydroxide powder (A), which is an active material powder. Consequently, since the conductivity of the electrode is heightened by adding B to A, the utilization factor of the active material is high in an initial stage of charging and discharging cycles. Moreover, due to the addition (C), cobalt is hardly diffused in the inside of nickel hydroxide particles during charging and discharging cycles. Furthermore, since different from the cobalt hydroxide powder, (B) itself is a material having high conductivity, the conductivity of the electrode is scarcely decreased. Consequently, the electrode exhibits high utilization factor of the active material for a long duration not only in the initial stage of the charging and discharging cycles but also the later stages.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21905

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl.⁶H 0 1 M 4/32
4/52

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/32
4/52

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平8-192998

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 7 月 3 日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 里口 功祐

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 新山 克彦

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 徳田 光紀

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

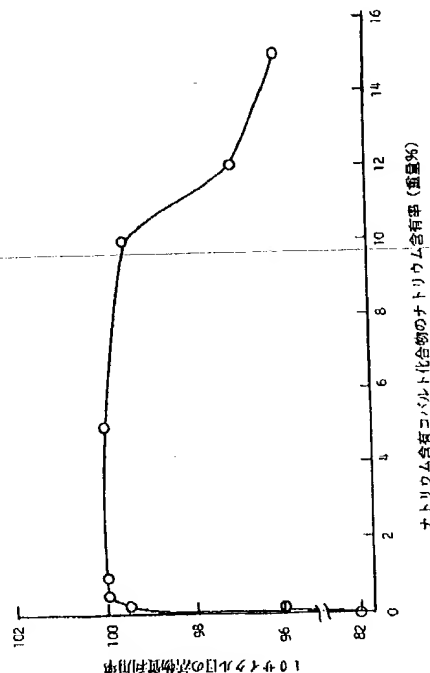
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極

(57) 【要約】

【解決手段】 活物質粉末である水酸化ニッケル粉末に、ナトリウム含有コバルト化合物粉末と、金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末とが添加されている。

【効果】 本発明電極は、充放電サイクルの初期のみならず、長年にわたって高い活物質利用率を発現する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】活物質粉末である水酸化ニッケル粉末に、ナトリウム含有コバルト化合物粉末と、金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末とが添加されているアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項2】前記水酸化ニッケル粉末が、水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガ、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種の元素が固溶した固溶体粉末である請求項1記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項3】前記ナトリウム含有コバルト化合物粉末が、金属コバルト又はコバルト化合物に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、50～200℃で加熱処理して作製されたものである請求項1又は2記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項4】前記ナトリウム含有コバルト化合物粉末が、ナトリウムを0.1～10重量%含有する請求項1～3のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項5】前記ナトリウム含有コバルト化合物粉末が、前記水酸化ニッケル粉末中の水酸化ニッケル100重量部に対して、1～20重量部添加されている請求項1～4のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項6】前記イットリウム化合物粉末が、三酸化二イットリウム粉末、炭酸イットリウム粉末、水酸化イットリウム粉末又はフッ化イットリウム粉末である請求項1～5のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項7】前記金属イットリウム粉末及び／又は前記イットリウム化合物粉末が、前記水酸化ニッケル粉末中の水酸化ニッケル100重量部に対して、0.05～5重量部添加されている請求項1～6のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池の正極として用いられる非焼結式ニッケル極に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池などの正極として、ニッケル粉末を穿孔鋼板等に焼結させて得た焼結基板に活物質（水酸化ニッケル）を含浸させてなる焼結式ニッケル極がよく知られている。

【0003】焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするためには、多孔度の大きい焼結基板を用いる必要がある。しかし、焼結によるニッケル粒子間の結合は弱いので、焼結基板の多孔度を大きくするとニッケル粒子が焼結基板から脱落し易くなる。従って、実用上

は、焼結基板の多孔度を80%より大きくすることができず、それゆえ焼結式ニッケル極には、活物質の充填量が少ないという問題がある。また、一般に、ニッケル粉末の焼結体の孔径は10μm以下と小さいため、活物質の焼結基板への充填を、煩雑な含浸工程を数回繰り返し行う必要がある溶液含浸法により行わなければならないという問題もある。

【0004】このようなことから、最近、非焼結式ニッケル極が提案されている。非焼結式ニッケル極は、活物質（水酸化ニッケル）と結合剤（メチルセルロース水溶液など）との混練物（ペースト）を多孔度の大きい基板（耐アルカリ性金属をメッキした発泡メタルなど）に充填することにより作製される。非焼結式ニッケル極では、多孔度の大きい基板を用いることができるので（多孔度95%以上の基板を用いることができる）、活物質の充填量を多くすることができるとともに、活物質の基板への充填が容易である。

【0005】しかしながら、非焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするべく多孔度の大きい基板を用いると、基板の集電能力が悪くなり、活物質利用率が低下する。

【0006】そこで、非焼結式ニッケル極の活物質利用率を高めるべく、水酸化ニッケル粉末に水酸化コバルト粉末を添加したり（特開昭61-74261号公報参照）、水酸化ニッケル粉末に金属コバルト粉末、水酸化コバルト粉末及びイットリウム化合物粉末を添加したりすること（特開平5-28992号公報参照）が提案されている。

【0007】しかしながら、本発明者らが検討した結果、これら従来の方法では、充放電サイクルの長期にわたって高い活物質利用率を発現する非焼結式ニッケル極を得ることは困難であることが分かった。すなわち、前者の方法では、充放電サイクル初期の活物質利用率については高いものが得られるが、充放電サイクルを重ねるうちにコバルトが水酸化ニッケル粒子内部へ次第に拡散するため、充放電サイクルの長期にわたって活物質利用率が高い非焼結式ニッケル極を得ることは困難である。また、後者の方法では、水酸化コバルトの $\beta\text{-CoOOH}$ （水酸化コバルトは $\beta\text{-CoOOH}$ に酸化されてはじめて導電剤として機能する）への酸化反応がイットリウム化合物によって阻害されるため、充放電サイクルの初期から活物質利用率の低い非焼結式ニッケル極しか得られない。

【0008】したがって、本発明は、充放電サイクルの初期はもとより、長期にわたって高い活物質利用率を発現する非焼結式ニッケル極を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極

(本発明電極)においては、活物質粉末である水酸化ニッケル粉末に、ナトリウム含有コバルト化合物粉末と、金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末とが添加されている。

【0010】本発明電極においては、活物質粉末である水酸化ニッケル粉末に、導電剤としてナトリウム含有コバルト化合物粉末が添加されている。上記の水酸化ニッケル粉末には、水酸化ニッケルのみからなる単一成分粉末の外、水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種の元素が固溶した固溶体粉末も含まれる。これらの元素を水酸化ニッケルに固溶させることにより充放電サイクル時の水酸化ニッケルの膨化を抑制することができる。

【0011】ナトリウム含有コバルト化合物の化学構造は、本発明者らにおいても現在のところ定かでないが、これが極めて高い導電率を有することから、コバルト化合物とナトリウムとの単なる混合物ではなく、コバルト化合物の結晶中にナトリウムが挿入された構造の層間化合物ではないかと推察される。ナトリウム含有コバルト化合物粉末は、必要に応じて、2種以上を併用添加してもよい。

【0012】ナトリウム含有コバルト化合物は、例えば、金属コバルト、又は、水酸化コバルト、酸化コバルト等のコバルト化合物に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、加熱処理することにより作製される。加熱処理温度は、50～200℃が好ましい。加熱処理温度が50℃未満の場合は導電率の低い $\text{Co}(\text{OH})_2$ が、一方加熱処理温度が200℃を越えた場合は導電率の低い四酸化三コバルト(Co_3O_4)が、それぞれ生成し、いずれの場合も導電率の高いナトリウム含有コバルト化合物粉末が得られにくくなる。なお、加熱処理時間は、使用する水酸化ナトリウム水溶液の量、濃度、加熱処理温度等によって異なる。一般的には、0.5～10時間である。

【0013】ナトリウム含有コバルト化合物粉末の好適なナトリウム含有率は、0.1～10重量%である。ナトリウム含有率がこの範囲を外れると導電性が悪くなり、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難となる。

【0014】ナトリウム含有コバルト化合物粉末の水酸化ニッケル粉末に対する好適な添加量は、水酸化ニッケル粉末中の水酸化ニッケル100重量部に対して、1～20重量部である。添加割合が1重量部未満の場合は、活物質利用率が充分高い非焼結式ニッケル極が得られにくくなる。一方、添加割合が20重量部を超えた場合は、活物質たる水酸化ニッケルの充填量が減少するため、電極容量が減少する。

【0015】本発明電極においては、水酸化ニッケル粉

末に、上記のナトリウム含有コバルト化合物粉末の外、さらに金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末が添加されている。イットリウム化合物粉末は必要に応じて2種以上を併用添加してもよい。イットリウム化合物粉末としては、三酸化二イットリウム粉末、炭酸イットリウム粉末、水酸化イットリウム粉末、フッ化イットリウム粉末が例示される。金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末の水酸化ニッケル粉末に対する好適な添加割合は、水酸化ニッケル粉末中の水酸化ニッケル100重量部に対して、0.05～5重量部である。添加割合が0.05重量部未満の場合は、コバルトの水酸化ニッケル粒子内部への拡散を十分に抑制することができなくなり、充放電サイクルの長期にわたって高い活物質利用率を発現する非焼結式ニッケル極を得ることが困難になる。一方、添加割合が5重量部を超えた場合は、活物質たる水酸化ニッケルの充填量が減少して、電極容量が低下する。

【0016】本発明電極は、水酸化ニッケル粉末に導電率の高いナトリウム含有コバルト化合物粉末が添加されて、電極の導電性が高められているので、充放電サイクルの初期における活物質利用率が高い。また、本発明電極においては、水酸化ニッケル粉末に、さらに金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末が添加されているので、充放電サイクル時にコバルトが水酸化ニッケル粒子内部へ拡散しにくい。しかも、ナトリウム含有コバルト化合物粉末は水酸化コバルト粉末と異なり、それ自身が高い導電率を有する物質であるため、イットリウム化合物を添加することにより電極の導電性が低下することは殆どない。このため、本発明電極は、充放電サイクルの初期のみならず、長期にわたって高い活物質利用率を発現する。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0018】(実施例1)

〔ナトリウム含有コバルト化合物粉末の作製〕水酸化コバルト粉末と、30重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比1:10で混合し、80℃で8時間加熱処理した後、水洗し、60℃で乾燥して、ナトリウム含有コバルト化合物粉末を作製した。作製したナトリウム含有コバルト化合物粉末のナトリウム含有率を原子吸光法により求めたところ、1重量%であった。

【0019】〔非焼結式ニッケル極の作製〕活物質粉末である $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末(平均粒径10 μm)100重量部と、上記のナトリウム含有コバルト化合物粉末10重量部と、三酸化二イットリウム(Y_2O_3)粉末3重量部と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペ

ーストをニッケルめっきした発泡メタル（多孔度95%、平均孔径200 μ m）からなる多孔性の基板に充填し、乾燥し、加圧成形して、本発明電極aを作製した。

【0020】〔アルカリ蓄電池の作製〕上記の本発明電極a（正極）、この正極よりも電気化学的容量が大きい公知のペースト式カドミウム極（負極）、ポリアミド不織布（セバレータ）、30重量%水酸化カリウム水溶液（アルカリ電解液）、金属製の電池缶、金属製の電池蓋などを用いて、AAサイズのアルカリ蓄電池A（電池容量：約1000mAh）を作製した。

【0021】（比較例1）Ni(OH)₂粉末100重量部と、水酸化コバルト粉末10重量部と、1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケルめっきした発泡メタル（多孔度95%、平均孔径200 μ m）からなる多孔性の基板に充填し、乾燥し、加圧成形して、比較電極xを作製し、次いで正極としてこの比較電極xを用いたこと以外は実施例1と同様にして、アルカリ蓄電池Xを作製した。この電池は、特開昭61-74261号公報に開示されている方法に準拠して作製したものである。

【0022】（比較例2）Ni(OH)₂粉末（平均粒径10 μ m）100重量部と、水酸化コバルト粉末5重量部と、金属コバルト粉末7重量部と、三酸化ニトリウム粉末3重量部と、1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケルめっきした発泡メタル（多孔度95%、平均孔径200 μ m）からなる多孔性の基板に充填し、乾燥し、加圧成形して、比較電極yを作製し、次いで正極としてこの比較電極yを用いたこと以外は実施例1と同様にして、アルカリ蓄電池Yを作製した。この電池は、特開平5-28992号公報に開示されている方法に準拠して作製したものである。

【0023】〈各非焼結式ニッケル極の活物質利用率〉実施例1及び比較例1、2で作製した各電池について、25°Cにて0.1Cで160%充電した後、25°Cにて1Cで1.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池に使用した非焼結式ニッケル極の10サイクル目及び300サイクル目の活物質利用率を求めた。活物質利用率は、下式に基づき算出した。

【0024】活物質利用率(%) = {10サイクル目又は300サイクル目の放電容量(mAh) / [水酸化ニッケル量(g) × 288(mAh/g)]} × 100

【0025】結果を表1に示す。但し、表1中の活物質利用率は、本発明電極aの活物質利用率を100としたときの指数である。

【0026】

【表1】

非焼結式ニッケル極	10サイクル目の活物質利用率	300サイクル目の活物質利用率
本発明電極a	100	97
比較電極x	100	89
比較電極y	80	65

【0027】表1に示すように、本発明電極aは、10サイクル目及び300サイクル目の活物質利用率が、それぞれ100及び97といずれも高い。一方、比較電極xは、10サイクル目の活物質利用率は本発明電極aと同じく高いが、300サイクル目の活物質利用率が本発明電極aに比べて低い。これは、三酸化ニトリウムを添加しなかったために、充放電サイクルの進行に伴ってコバルトが水酸化ニッケル粒子内部へ拡散し、その結果、電極の導電性が低下したためと考えられる。比較電極yは、10サイクル目及び300サイクル目の活物質利用率が、それぞれ80及び65と、いずれも極端に低い。これは、金属コバルト及び水酸化コバルトの β -C₆O₂OHへの酸化反応が、金属イットリウム及び/又はイットリウム化合物により減じられたためと推察される。

【0028】〈ナトリウム含有コバルト化合物粉末のナトリウム含有率と活物質利用率の関係〉30重量%水酸化ナトリウム水溶液に代えて、0.1重量%、5重量%、10重量%、20重量%、35重量%、40重量%、45重量%又は50重量%水酸化ナトリウム水溶液を使用したこと以外は実施例1と同様にして、ナトリウム含有率が、順に、0.00重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、5重量%、10重量%、12重量%又は15重量%であるナトリウム含有コバルト化合物粉末を作製した。次いで、これらのナトリウム含有コバルト化合物粉末を導電剤として使用したこと以外は実施例1と同様にして、非焼結式ニッケル極及びアルカリ蓄電池を作製した。

【0029】上記の各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池に使用した非焼結式ニッケル極の10サイクル目の活物質利用率を求めた。結果を図1に示す。図1は、ナトリウム含有コバルト化合物粉末のナトリウム含有率と10サイクル目の活物質利用率の関係を、縦軸に10サイクル目の活物質利用率を、横軸にナトリウム含有率を、それぞれとって示したグラフである。図1には、本発明電極a（ナトリウム含有率：1重量%）の10サイクル目の活物質利用率も示してあり、縦軸の活物質利用率は、本発明電極aの活物質利用率を100とした指数である。

【0030】図1より、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得る上で、ナトリウム含有コバルト化合物のナトリウム含有率は0.1~10重量%が好ましいことが分かる。

50 【0031】〈加熱処理温度と活物質利用率の関係〉加

熱処理を45°C、50°C、100°C、150°C、200°C、220°C又は250°Cの温度で行ったこと以外は実施例1と同様にして、ナトリウム含有コバルト化合物粉末を作製した。次いで、これらのナトリウム含有コバルト化合物粉末を導電剤として使用したこと以外は実施例1と同様にして、非焼結式ニッケル極及びアルカリ蓄電池を作製した。因みに、上記のナトリウム含有コバルト化合物のナトリウム含有率は、順に、0.05重量%、1重量%、1重量%、1重量%、1重量%、0.05重量%、0.02重量%であった。

【0032】上記の各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池に使用した非焼結式ニッケル極の10サイクル目の活物質利用率を求めた。結果を図2に示す。図2は、加熱処理温度と10サイクル目の活物質利用率の関係を、縦軸に10サイクル目の活物質利用率を、横軸に加熱処理温度(°C)を、それぞれ示したグラフである。図2には、本発明電極a(加熱処理温度:80°C)の10サイクル目の活物質利用率も示しており、縦軸の活物質利用率は、本発明電極aの10サイクル目の活物質利用率を100とした指数である。

【0033】図2より、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得るためには、50~200°Cの温度で加熱処理することが好ましいことが分かる。

【0034】〈ナトリウム含有コバルト化合物粉末の添加割合と活物質利用率及び電極容量の関係〉Ni(OH)₂粉末100重量部に対するナトリウム含有コバルト化合物粉末(実施例1で作製したものと同一もの)の添加割合を、0.5重量部、1重量部、5重量部、15重量部、20重量部、22.5重量部又は25重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、非焼結式ニッケル極及びアルカリ蓄電池を作製した。

【0035】上記の各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池に使用した非焼結式ニッケル極の10サイクル目の活物質利用率、及び、10サイクル目の電極容量を求めた。結果を、それぞれ表2及び図3に示す。図3は、ナトリウム含有コバルト化合物粉末の添加割合と10サイクル目の電極容量の関係を、縦軸に10サイクル目の電極容量を、横軸にナトリウム含有コバルト化合物粉末の添加割合(重量部)を、それぞれ示したグラフである。なお、表2には、本発明電極a(ナトリウム含有コバルト化合物の添加割合:10重量部)の10サイクル目の活物質利用率も示しており、表2中の活物質利用率は、本発明電極aの10サイクル目の活物質利用率を100とした指数である。また、図3には、本発明電極aの10サイクル目の電極容量も示しており、図3中の電極容量は、本発明電極aの10サイクル目の電極容量を100とした指数である。

【0036】

【表2】

ナトリウム含有コバルト化合物の添加割合(重量部)	10サイクル目の活物質利用率
0.5	80
1	99
5	100
10	100
15	100
20	100
22.5	100
25	100

【0037】表2より、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得る上で、水酸化ニッケル粉末中の水酸化ニッケル100重量部に対するナトリウム含有コバルト化合物粉末の添加割合を1重量部以上とすることが好ましいことが分かる。

【0038】また、図3より、電極容量の大きい非焼結式ニッケル極を得る上で、水酸化ニッケル粉末中の水酸化ニッケル100重量部に対するナトリウム含有コバルト化合物粉末の添加割合を20重量部以下とすることが好ましいことが分かる。

【0039】表2及び図3に示した結果を総合すると、水酸化ニッケル粉末中の水酸化ニッケル100重量部に対するナトリウム含有コバルト化合物粉末の添加割合は、1~20重量部が好ましいことが分かる。

【0040】〈金属イットリウム又はイットリウム化合物の添加割合と活物質利用率及び電極容量の関係〉Ni(OH)₂粉末100重量部に対する三酸化二イットリウム粉末の添加割合を、0.03重量部、0.05重量部、0.5重量部、1重量部、5重量部、7重量部又は10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、非焼結式ニッケル極及びアルカリ蓄電池を作製した。

【0041】上記の各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池に使用した非焼結式ニッケル極の10サイクル目及び300サイクル目の活物質利用率、及び、10サイクル目の電極容量を求めた。結果を、それぞれ表3及び図4に示す。図4は、三酸化二イットリウム粉末の添加割合と10サイクル目の電極容量の関係を、縦軸に10サイクル目の電極容量を、横軸に三酸化二イットリウム粉末の添加割合(重量部)を、それぞれ示したグラフである。なお、表3には、本発明電極a(三酸化二イットリウム粉末の添加割合:3重量部)の10サイクル目及び300サイクル目の活物質利用率も示しており、表3中の活物質利用率は、本発明電極aの10サイクル目の活物質利用率を100とした指数である。また、図4には、本発明電極aの10サイクル目の電極容量も示しており、図4中の電極容量は、本発明電極aの10サイクル目の電極容量を100とした指数である。

【0042】

50 【表3】

三酸化ニイットリウム の添加割合(重量 部)	10サイクル目 の活物質利用率	300サイクル 目の活物質利用 率
0.03	100	87
0.05	100	95
0.5	100	96
1	100	97
3	100	97
5	100	97
7	100	97
10	100	97

【0043】表3より、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得る上で、水酸化ニッケル粉末中の水酸化ニッケル100重量部に対する三酸化ニイットリウム粉末の添加割合を0.05重量部以上とすることが好ましいことが分かる。

【0044】また、図4より、電極容量の大きい非焼結式ニッケル極を得る上で、水酸化ニッケル粉末中の水酸化ニッケル100重量部に対する三酸化ニイットリウム粉末の添加割合を5重量部以下とすることが好ましいことが分かる。

【0045】表3及び図4に示した結果を総合すると、水酸化ニッケル粉末中の水酸化ニッケル100重量部に対する三酸化ニイットリウム粉末の添加割合は、0.05～5重量部が好ましいことが分かる。

【0046】上記の実施例では、水酸化ニッケル粉末として水酸化ニッケルのみからなる単一成分粉末を使用した。水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガ、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種の元素が固溶した固溶体粉末を用いた場合にも上記と同様に優れた効果が得られることを確認した。

【0047】また、上記の実施例では、三酸化ニイット*

リウムを使用した。炭酸イットリウム、水酸化イットリウム、フッ化イットリウム、金属イットリウムなどを使用した場合も、上記と同様の優れた効果が得られることを確認した。

【0048】

【発明の効果】本発明電極は、充放電サイクルの初期のみならず、長期にわたって高い活物質利用率を発現する。

【図面の簡単な説明】

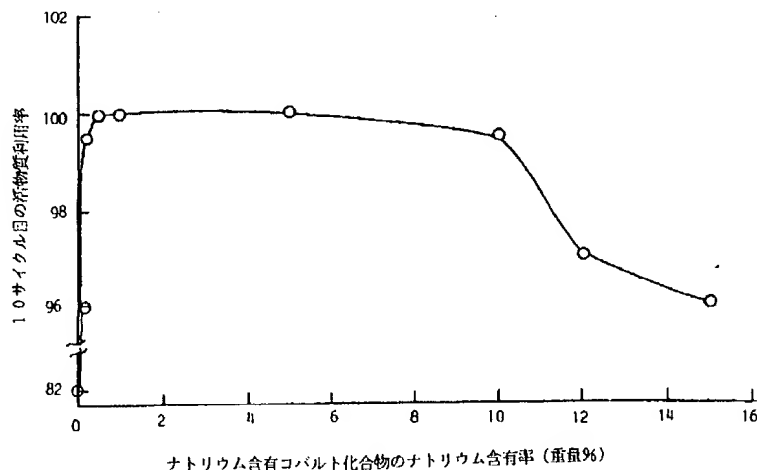
【図1】ナトリウム含有コバルト化合物粉末のナトリウム含有率と10サイクル目の活物質利用率の関係を示すグラフである。

【図2】ナトリウム含有コバルト化合物粉末合成時の加熱処理温度と10サイクル目の活物質利用率の関係を示すグラフである。

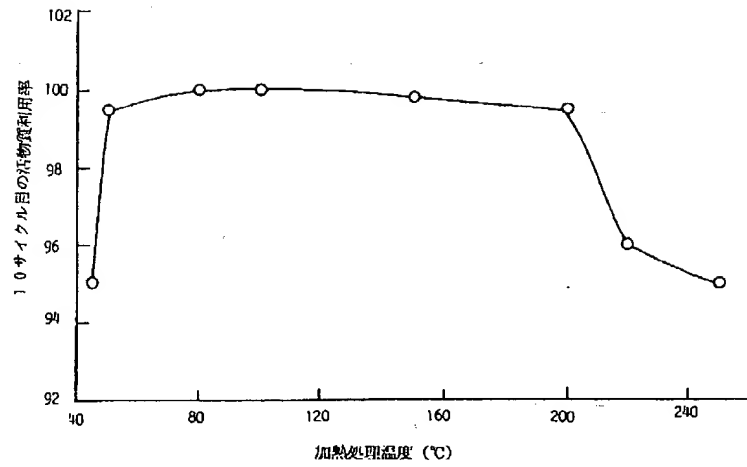
【図3】水酸化ニッケル粉末に対するナトリウム含有コバルト化合物粉末の添加割合と10サイクル目の電極容量の関係を示すグラフである。

【図4】水酸化ニッケル粉末に対する三酸化ニイットリウム粉末の添加割合と10サイクル目の電極容量の関係を示すグラフである。

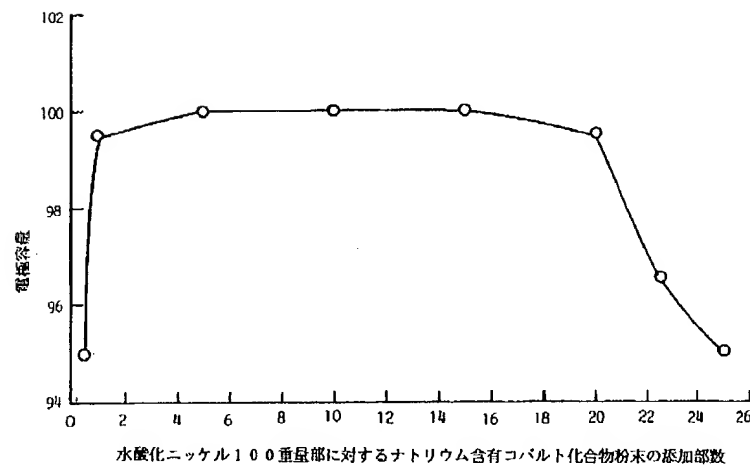
【図1】



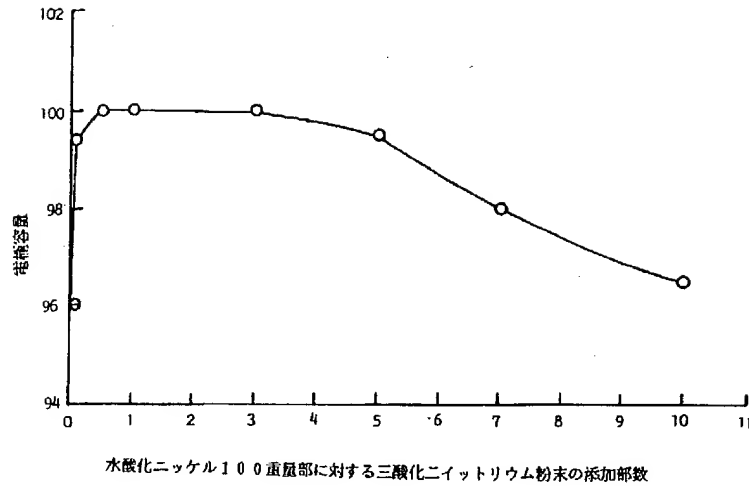
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 矢野 睦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 野上 光造
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内